

(2) JP-H02-044067A (TRANSLATION)

Kokai(Laid-open) Publication date: Feb. 14, 1990

Patent Application Number S63-195424

Filed August 4, 1988

Title of the Invention Ceramic of BN Type Sintered at the Atmospheric Pressure Superior in Resistance to Melting Loss

Applicant Koransha Co., Ltd.

### Claim 3

Sintered ceramic according to claim 1 or 2,  
wherein the powder of the BN ingredient is an amorphous BN powder alone or BN powder which is amorphous partially, and  
wherein a K value of the amorphous BN is 0 to 0.6.

The proviso is as follows.

$$K = \frac{S(102)}{S(100) + S(101)}$$

S(hkl) is a peak area of (hkl) corresponding to hexagonal BN of the X-ray diffraction pattern.

(page 2, right upper column, line 8 to right lower column line 1)

It is preferred that the starting material powder of the BN ingredient of the present invention is a powder [including] an amorphous BN at least partially or a material powder which changes to an amorphous BN during the firing.

A K value is used as a parameter indicating an amorphous degree of the material. In the present invention, the powder of  $0 \leq K \leq 0.6$  is used.

The powder having the above K range is used alone, or a crystalline powder of  $K \geq 0.8$  is mixed with it suitably.

The percentage of the crystalline powder may be up to about 80% of BN in the starting material.

If the percentage exceeds 80%, the strength becomes lower because of bad sinterability.

The reason that the K value of the amorphous powder is limited to  $0 \leq K \leq 0.6$  is that the mechanical strength becomes lower and the loss caused by the molten metal becomes greater because of bad sinterability if the K value exceeds 0.6.

The amorphous BN powder includes a powder which changes to the amorphous powder in the sintering process in addition to the amorphous BN

alone.

The powder including amorphous BN partially may be a mixture of the amorphous powder and the crystalline powder or the crystalline powder on which the amorphous powder is present partially.

These powders are obtained by the mechanochemical effect.

The K value will be explained in detail.

The X-ray diffraction patterns of h-BN, that is, hexagonal BN are shown in Figs. 1-5.

Fig. 1 is a pattern of a typical crystalline BN.

Figs. 2-5 are patterns in which the crystallinity is broken and the amorphism progresses in order.

The degree of the amorphism progresses in a way of Fig. 2 → Fig. 3 → Fig. 4 → Fig. 5.

The K value is shown as the following expression.

$$K = \frac{S(102)}{S(100) + S(101)}$$

(Cu-K $\alpha$  lines, PW-1710 made by PHILIPS Co.)

S(102) is an area of the hatched lines (1) in the diffraction pattern.

S(100) is an area of the hatched lines (2).

S(101) is an area of the hatched lines (3).

The crystalline powder shows  $K \geq 0.8$ .

If the amorphism progresses, the K value becomes smaller and converges to 0.

(page 3, left upper column, lines 1 and 3, and a table)

<Examples>

#### Example 1

Composition (%) of Ceramic Ingredient and Loss Caused by Molten Metal

No.	BN Ingredient %	Breakdown of Starting Material BN Ingredient %	Other Ingredient %	Diameter after Immersion
1	80	20 (K=0.4) 80(K=0.8)	SiO <sub>2</sub> 20	8.5
2	90	80 (K=0.1) 20(K=1.1)	AlN 10	9.9
3	70	60 (K=0.2) 40(K=0.8)	B <sub>4</sub> C 30	10.0
4	80	90 (K=0) 10(K=1.0)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20	10.0
5	60	100(K=0)	MgO 40	9.5
6	70	80 (K=0.3) 20(K=1.1)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 30	10.0

7	80	80 (K=0.3) 20(K=1.1)	ZrO <sub>2</sub> 20	10.0
8	70	50 (K=0) 50(K=1.0)	ZrB <sub>2</sub> 30	9.0
9	70	50 (K=0) 50(K=0.8)	ZrN 30	8.2
10	70	80 (K=0) 20(K=0.8)	ZrO <sub>2</sub> · SiO <sub>2</sub> 30	8.0
11	70	80 (K=0) 20(K=1.0)	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> 30	9.3
12	70	80 (K=0) 20(K=1.0)	TiB <sub>2</sub> 30	8.0
13	70	80 (K=0) 20(K=1.0)	TiO <sub>2</sub> 30	8.0
14	70	80 (K=0) 20(K=1.0)	AlN 15 SiO <sub>2</sub> 15	10.0
15	70	80 (K=0) 20(K=1.0)	AlN 15 TiO <sub>2</sub> 15	10.0
16	70	80 (K=0) 20(K=1.0)	AlN 15 MgO 15	9.9

(page 3, line 12 and lines 16-17)

#### Example 2

In this example, 80% of the BN starting material is the amorphous BN powder of K=0.3.

(page 3, left lower column, lines 4-9)

#### 4. Brief Explanation of Drawings

Figs. 1-5 show transition of the X-ray diffraction patterns up to crystalline hexagonal boron nitride.

Fig. 1 is a pattern of the crystalline BN, and Figs. 2-5 are patterns in which the amorphism progresses. The vertical axis is the diffraction intensity (cps), and the horizontal axis is the diffraction angle  $2\theta$  (degree).

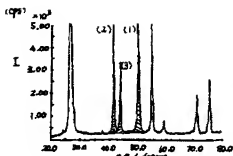


Fig. 1

$$S(102) = 4384.9$$

$$S(100) + S(101) = 5356.6$$

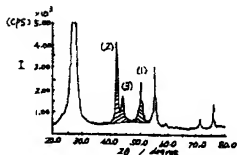


Fig. 2

$$S(102) = 1175.6$$

$$S(100) + S(101) = 2883.6$$

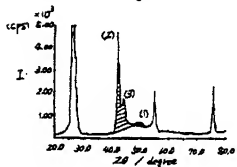


Fig. 3

$$S(102) = 461.7$$

$$S(100) + S(101) = 5564.7$$

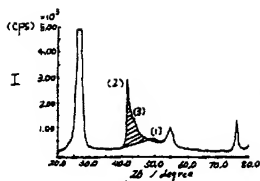


Fig. 4

$$S(102) = 27.4$$

$$S(100) + S(101) = 5363.6$$

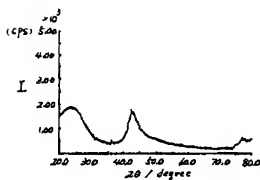


Fig. 5

$$S(102) = 0$$

$$S(100) + S(101) = \text{---}$$

## ⑫ 公開特許公報(A) 平2-44067

⑬ Int. Cl. <sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)2月14日

C 04 B 35/58

1 0 3 A

7412-4G

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑯ 発明の名称 耐溶損性に優れたBN系常圧焼結セラミックス

⑰ 特 願 昭63-195424

⑱ 出 願 昭63(1988)8月4日

⑲ 発 明 者	中 島	真 澄	佐賀県西松浦郡有田町1864番地	株式会社香蘭社内
⑲ 発 明 者	岩 石	裕 明	佐賀県西松浦郡有田町1864番地	株式会社香蘭社内
⑲ 発 明 者	栗 田	澄 彦	佐賀県杵島郡山内町大字宮野91-26	
⑲ 出 願 人	株 式 会 社	香 蘭 社	佐賀県西松浦郡有田町1864番地	

## 明 細 書

1. 発明の名称 耐溶損性に優れたBN系常圧焼結セラミックス

2. 特許請求の範囲

① BN40%以上と(SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、B<sub>4</sub>C、希土類元素の酸化物、TiB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>、ZrN、ZrO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>・SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>、アルカリ土類金属の酸化物)の群の中から選ばれた一種あるいは二種以上のセラミック成分を基本成分としてなることを特徴とする、耐溶損性に優れたBN系常圧焼結セラミックス。

② 上記BN成分と(SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、B<sub>4</sub>C、希土類元素の酸化物、TiB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>、ZrN、ZrO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>・SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>、アルカリ土類金属の酸化物)の群の中から選ばれた一種、あるいは二種以上のセラミック成分の総和が全体の60%以上であることを特徴とする請求項(1)に記載のBN系常圧焼結セラミックス。

③ 上記BN成分の原料粉末が、非晶質BN粉末単独あるいは一部が非晶質であるBN粉末であり、該非晶質のK値が、0~0.6であることを特徴とする請求項(1)あるいは、(2)に記載のBN系常圧焼結体。

$$\text{ただし、} K = \frac{S(102)}{S(100) + S(101)}$$

S(hkl)は、X線回折パターンの方角hklに相当する(hkl)のピーク面積。

3. 発明の詳細な説明

&lt;産業上の利用分野&gt;

本発明は、金属あるいは無機材料の溶融体に対する耐溶損性に優れたBN系セラミックスに係わるものである。

&lt;従来の技術&gt;

BN系セラミックスは、金属やガラス等の溶融体に対する耐溶損性に極めて優れた特性を発揮する反面、これらの溶融体のメニスカス部分と接触する部分で、選択的に食刻される欠点がある。

BNセラミックスが、これらの炉用材料として普及しないのもこの辺に原因の一端がある。

また、BNセラミックスは、常圧焼結品は強度が低すぎて全く使用に耐えないために、通常ホットプレスで作られており、このために極めて高価であることもこの原因の1つである。

従って、BNセラミックスの優れた特性を炉用材料で広く活かすためには、この溶損の問題と、安価な常圧焼結品の強度の問題を解決しなければならない。

<発明が解決する問題点>

本発明は、かかる現状技術の問題点に鑑みてなされたもので、その目的とする所は、常圧焼結品で、しかも金属やガラス等の溶融体に対する耐溶剤性に優れた、新しいBN系セラミック材料を提供することにある。

<問題点を解決するための手段>

上記問題点を解決するための手段は、次の構成から成る。

- ① BN40%以上と(SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、B<sub>4</sub>C、希土類元素の酸化物、TiB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>、ZrN、ZrO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>・SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>、アルカリ土類金属の酸化物)の群の中から選ばれた一種、あるいは二種以上のセラミック成分を基本成分とするBN系、常圧焼結セラミックは、耐溶剤性が著しく向上すること。
- ② 又、上記BN成分と(SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、B<sub>4</sub>C、希土類元素の酸化物、TiB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>、ZrN、ZrO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>・SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>、アルカリ土類金属の酸化物)の群の中から選ばれた一種、あるいは二種以上のセラミック成分の総和が全体の60%以上であるBN系常圧焼結セラミックは、耐溶剤性が著しく向上すること。
- ③ 更に、上記BN成分の原料粉末が、非晶質BN粉末単独あるいは一部が非晶質であるBN粉末であり、該非晶質のK

尚、非晶質BN粉末とは、非晶質BN単独の他に焼成過程で非晶質BNに変化する粉末も含む。

又、非晶質を一部含む粉末とは、上述の様に非晶質粉末と結晶質粉末を単に混合してもよいし、あるいは結晶性BN粉末粒子の表面に、一部非晶質BNが存在していてもよい。

このような粉末は、メカノケミカル効果によって得られる。

K値について詳しく述べる。

h-BN、つまり六方晶BNのX線回折パターンは、第1~5図に示した様になる。

第1図は典型的な結晶質のパターンである。

第2~5図は、結晶質がこわれ、順次非晶化して行ったときのパターンである。

第2図→第3図→第4図→第5図 と非晶化の程度が進行したものである。

K値は、次式 
$$K = \frac{S(102)}{S(100) + S(101)}$$

(PHILIPS社製 PW-1710、Cu-Kα線の線)で表されるが、

S(102)は、回折パターンの斜線(1)の部分。

S(100)は、斜線(2)の部分。

S(101)は、斜線(3)の部分である。

結晶質のものは、K≧0.8

値が、0~0.6であるとき、上記効果が最も顕著に表わされることを見出した。

$$K = \frac{S(102)}{S(100) + S(101)}$$

S(hkl)は、X線回折パターンの六方晶BNに相当する(hkl)のピーク面積である。

<作 用>

本発明のBN成分の出発原料粉末は、少なくともその一部にアモルファスBN粉末、あるいは焼成中にアモルファスBNに変化する材料粉末を使用することが好しい。

材料の非晶化の程度を表すパラメーターとしてK値が用いられるが、本発明では、0≦K≦0.6の粉末を用いる。Kが上記範囲の粉末を単体あるいは、これにK≧0.8の結晶質の粉末を適宜混合して用いる。

結晶質のものの混合できる割合は、概ね出発原料中のBNの80%までである。

80%を越えると、焼結性が悪くなり強度が低下するので好しくない。

非晶質粉末のK値を0~0.6に限定するのは、K値が0.6を越えると、焼結性が悪くなり、機械的強度が低下し溶融中での溶解も大きくなるので好しくない。

非晶化が進むと、これが小さくなり0に収束する。

本発明のBN成分は、少なくとも全体の40%以上添加する必要がある。

BN量が40%未満の場合、十分な耐溶剤性が得られない。BN以外の成分は(SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、AlN、B<sub>4</sub>C、希土類元素の酸化物、TiB<sub>2</sub>、ZrB<sub>2</sub>、ZrN、ZrO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>・SiO<sub>2</sub>、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>、TiO<sub>2</sub>、アルカリ土類金属の酸化物)の中から選ばれた一種あるいは二種類以上成分を加える必要がある。

これらの成分はBN成分と共に、少なくとも全体の60%以上加える必要がある。

つまり、上記成分以外の成分は、多くてもせいぜい40%にとどめる必要がある。

金属溶剤、特にキルド種の溶剤に対して十分な耐食性を保つためには、上記範囲の組成にする必要がある。

上記成分以外の成分としては、ホウ化物、チッ化物、酸化物炭化物、ケイ化物等のセラミック成分を目的に応じて適宜添加できる。

尚、上記希土類元素の酸化物とは、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を指し、アルカリ土類金属の酸化物とは、MgO、CaO、BaO等を指し、これらは互いに互換性のある成分である。

## 〈実施例〉

実施例によって本発明を詳細に説明する。

## 実施例1.

高周波溶解炉で、1550℃±10℃に溶解した溶鋼 (SC R420) 中にAlを約0.1%加え、下記組成のセラミックを浸漬して、1Hr保持し、溶損量を測定した。

使用セラミックの成分組成 (%) と溶損量

NO.	BN成分 %	出発原料組成成分の内分 %	その他の成分 %	浸漬後の 径 mmφ
1.	80	20 (K=0.4)	SiO <sub>2</sub> 20	8.5
2.	90	80 (K=0.1)	AlN 10	9.9
3.	70	60 (K=0.2)	B <sub>4</sub> C 30	10.0
4.	80	90 (K=0.1)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20	10.0
5.	60	100 (K=0)	HgO 40	9.5
6.	70	80 (K=0.2)	ZrO <sub>2</sub> 30	10.0
7.	80	60 (K=0.2)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 20	10.0
8.	70	50 (K=0.3)	ZrN 30	9.0
9.	70	50 (K=0.3)	ZrN 30	8.2
10.	70	80 (K=0)	SiO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> 30	8.0
11.	70	80 (K=0)	SiO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> 30	8.0
12.	70	80 (K=0)	SiO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> 30	8.0
13.	70	80 (K=0)	SiO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> 30	8.0
14.	70	80 (K=0)	SiO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> 30	8.0
15.	70	80 (K=0)	SiO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> 30	8.0
16.	70	80 (K=0)	SiO <sub>2</sub> + SiO <sub>2</sub> 30	8.0

NO. 1~16のセラミックは、ラバープレスで棒状に成形した後、N<sub>2</sub> 雰囲気中1800℃で常圧焼結し、10φ×100φに加工したものである。

尚、NO. 1~15の組成で、BN出発原料の全てを結晶質

BNとし、常圧焼結したものは、同じ条件の浸漬テストで、浸漬後の径は、NO. 1 3.8mmφ、NO. 2 2.1mmφ、NO. 3 2.5mmφ、NO. 4 2.8mmφ、NO. 5 3.0mmφ、NO. 6 3.5mmφ、NO. 7 2.3mmφ、NO. 8 2.5mmφ、NO. 9 2.8mmφ、NO. 10 3.0mmφ、NO. 11 2.9mmφ、NO. 12 2.1mmφ、NO. 13 2.6mmφ、NO. 14 3.5mmφ、NO. 15 3.6mmφ、NO. 16 3.1mmφ

本発明のものは、常圧焼結にもかかわらず、耐溶損性に極めて優れていることが確認できた。

## 実施例2

BN65%—AlN15%—SiO<sub>2</sub>15%—ムライト5%のセラミックに対して、実施例1と同じ条件で浸漬テストを行った。

尚、本例のものは、BN出発原料の80%をK=0.3のアルファBN粉末を使った。

溶損量は皆無であり、全く浸蝕されなかった。

本例および実施例1のセラミックは、溶湯に浸漬した際、溶湯とのなじみ性が全くなく、溶湯を弾く性質があった。

〈発明の効果〉

(1) 溶湯、特に溶鋼を弾く性質があり溶損量が極めて少ない。

(2) 常圧焼結品であるので、大型品、複雑形状品を安価に製造できる。

(3) 高強度である。

## 4. 図面の簡単な説明

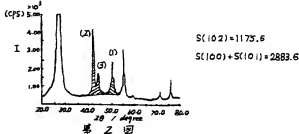
第1~5図は、六方晶窒化ホウ素の結晶質に至るまでのX線回折パターンの変化を示した図である。

第1図は結晶質のパターン、第2~5図は非晶質化が進行したときのパターンである。縦軸は回折強度 (cps)、横軸は回折角2θ (degree) である。

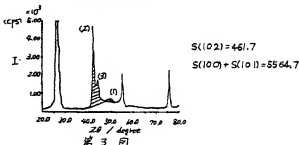
特許出願人 株式会社 香 蘭 社



第 1 図



第 2 図



第 3 図



